論文 Paper

# 量子系における状態遷移理論とボルン・オッペンハイマー断熱近似

## I BO近似と遷移モーメント

森 和英*

(2000年1月14日受付，2000年1月21日改訂)

# The Quantum Transition Moment Theory and Born–Oppenheimer Adiabatic Approximation

## I. Energy Weighted Transition moment

KAZUHIDE MORI*

**Synopsis**: The conventional transition moment theory for the light absorption and emission intensities is reconsidered so as to extend its validity for the exact eigen states to the Born–Oppenheimer adiabatic correction on the BO state functions and their corresponding eigen values.

### 1. はじめに

光（電磁場）照射による分子の固有状態間の遷移確率の大きさは，理論的には電磁場と分子の相互作用（ここでは，AP項について扱う。）を摂動と考え，時間に依存した摂動論を用いて議論される。特に，一般の分子に関しては入射光の波長が分子の大きさよりはるかに長いという仮定の下で，次の行列要素を評価する事によって見積られる[1)]。

$$\dot{T}^{(V)}=\langle F|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{P}_k|I\rangle \tag{1.1}$$

これを $\dot{T}$ の Velocity form と呼ぶ。

ここで $|I\rangle$, $|F\rangle$ はそれぞれ分子系の始状態，終状態を表す固有関数であり，$e_k$, $m_k$, $\hat{P}_k$ は分子系に含まれる $k$ 番目の荷電粒子の電荷，質量，および運動量演算子である。

通常の理論計算では，(1.1)式の $\dot{T}$ の表式中に含まれる微分演算子 $\hat{P}_k$ の取り扱いを簡単化するため，$\hat{P}_k$ を分子系のハミルトニアン $\hat{H}$ と粒子の座標 $r_k$ の交換関係（$\hat{P}_k=(i/\hbar)m_k[\hat{H}, r_k]$）

* 情報科学センター
Center for Information Science
早稲田計算科学コンソーシアム
Waseda Computational Science Consortium
E-mail address : ur6k-mr@asahi-net.or.jp

で置き直した次式を用いることが多い[1)]。

$$\vec{T}^{(\mathrm{L})}=\frac{E_F-E_I}{\hbar}\cdot i\cdot\langle F|\vec{M}|I\rangle \tag{1.2}$$

これを $\vec{T}$ の Length form と呼ぶ。

ここで $E_I$, $E_F$ は $|I\rangle$, $|F\rangle$ のハミルトニアン $\hat{H}$ に対する固有値であり，$\vec{M}$ は双極子モーメント演算子で，電子による項 $\vec{M}_e$ と核による項 $\vec{M}_N$ の和として次式で定義される。

$$\vec{M}=\vec{M}_e+\vec{M}_N,\quad \vec{M}_e=-\sum_{\mu}\vec{r}_{\mu},\quad \vec{M}_N=\sum_{a}Z_a\vec{R}_a \tag{1.3}$$

なお，一般には遷移モーメントとして(1.2)式中の $\langle F|\vec{M}|I\rangle$ を指す場合が多いが，本報告中では振動数因子を含めた形 $\vec{T}$ を遷移モーメントと呼ぶ。

さらに，一般に分子系の固有状態を正確に解くのは極めて困難であるため，始状態 $|I\rangle$，終状態 $|F\rangle$ として様々の近似解が適用される。

ここでは，分子の固有状態に関する近似解として Born–Oppenheimer 解（BO 解）を適用した場合について考えてみよう。

(1.2)式で定義された遷移モーメントの Length form に対して BO 法から得られた波動関数 $|\boldsymbol{\Psi}_{iv}\rangle$, $|\boldsymbol{\Psi}_{fv'}\rangle$，エネルギー固有値 $E_{iv}$, $E_{fv'}$ を真の波動関数および固有値に対応させると，

$$\begin{aligned}&|I\rangle\to|\boldsymbol{\Psi}_{iv}\rangle(\equiv|i\rangle|iv\rangle),\ E_I\to E_{iv}\\&|F\rangle\to|\boldsymbol{\Psi}_{fv'}\rangle(\equiv|f\rangle|fv'\rangle),\ E_F\to E_{fv'}\end{aligned} \tag{1.4}$$

ここで，$|i\rangle$, $|f\rangle$ は断熱分離された電子系の波動関数であり，核座標をパラメータとして含んでいる。また，$|iv\rangle$, $|fv'\rangle$ は核振動に関する波動関数であり，そのポテンシャル場は各電子状態 $|i\rangle$, $|f\rangle$ の固有値 $\varepsilon_i(R)$, $\varepsilon_f(R)$ が対応している。この場合の遷移モーメントの表式を $\vec{T}^{(\mathrm{A})}$ と書けば，

$$\vec{T}^{(\mathrm{A})}=(i/\hbar)\cdot(E_{fv'}-E_{iv})\cdot\langle fv'|\langle f|\vec{M}|i\rangle|iv\rangle \tag{1.5}$$

$$=\begin{cases}(i/\hbar)\cdot(E_{iv'}-E_{iv})\cdot\langle iv'|\vec{D}_i|iv\rangle & \{f=i\} \quad (1.5\mathrm{a})\\(i/\hbar)\cdot(E_{fv'}-E_{iv})\cdot\langle fv'|\langle f|\vec{M}_e|i\rangle|iv\rangle & \{f\neq i\} \quad (1.5\mathrm{b})\end{cases}$$

(1.5a)式は同一電子状態内における核振動に関する遷移に対応しており赤外吸収強度の理論的評価式として広く用いられている[2)]。また式中の $\vec{D}_i$ は電子状態 $i$ における双極子モーメントを意味している。

一方，(1.5b)式は異なった電子状態間の遷移に対応しており $\langle f|\vec{M}_e|i\rangle$ は電子遷移モーメントと呼ばれている。

ここで，(1.1)式の velocity form と(1.2)式の Length form が分子系の正しい波動関数 $|I\rangle$, $|F\rangle$に対してのみその同値性が保証される事に着目すると，(1.4)の近似的対応から得られた Length form $\vec{T}^{(A)}$では，これに対応する Velocity form との同値性はもはや成立していない事が予想される。

そこで，次節では，この観点から(1.1)式に BO 波動関数を直接対応させた場合の遷移モーメントの表式を導き，(1.5)式との比較を行う。

## 2.　遷移モーメントの他の記述法

Velocity form (1.1)式に対し，前節と同様に始状態$|I\rangle$，終状態$|F\rangle$として BO 法から得られた $|\Psi_{iv}\rangle$, $|\Psi_{fv'}\rangle$を対応させれば，式中の粒子に関する和の部分を電子に関する部分と核に関する部分に分けた形で次式のように書き表せる。(これを $\vec{T}^{(B)}$と表す。)

$$\vec{T}^{(B)}=(e/m)\sum_{\mu}\langle fv'|\langle f|\hat{p}_{\mu}|i\rangle|iv\rangle+\sum_{a}(Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\hat{p}_a|i\rangle|iv\rangle \qquad (2.1)$$

ここで，電子状態を表す$|i\rangle$, $|f\rangle$は，次式で定義される電子系のハミルトニアン $\hat{H}_e$の固有関数であるから，(固有値として $\varepsilon_i$, $\varepsilon_f$を持つ。)

$$\hat{H}_e=-1/(2m)\cdot\sum_{\mu}\hat{p}_{\mu}^2+V(r,R),\quad \hat{H}_e|i\rangle=\varepsilon_i|i\rangle \qquad (2.2)$$

(2.1)式第一項に対して $\hat{P}_{\mu}=(i/\hbar)\cdot m\cdot[\hat{H}_e,\ \dot{r}_{\mu}]$ の関係を用いることができ，

$$\begin{aligned}\vec{T}^{(B)}&=(i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_e,\vec{M}_e]|i\rangle|iv\rangle+\sum_{a}(Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\{|\hat{p}_a i\rangle+|i\rangle\hat{p}_a\}|iv\rangle\\&=(i/\hbar)\langle fv'|(\varepsilon_f-\varepsilon_i)\langle f|\vec{M}_e|i\rangle|iv\rangle+\sum_{a}(Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|iv\rangle\\&\quad+\delta_{fi}\sum_{a}(Z_a/M_a)\langle iv'|\hat{p}_a|iv\rangle\end{aligned} \qquad (2.3)$$

さらに，$|iv\rangle$, $|iv'\rangle$はポテンシャル場として $\varepsilon_i(R)$ を持つ次の演算子 $\hat{F}_i$の固有関数であるから，(固有値として $E_{iv}$, $E_{iv'}$を持つ。)

$$\hat{F}_i=-\sum_{a}1/(2M_a)\cdot\hat{p}_{\alpha}^2+\varepsilon_i(R),\quad \hat{F}_i|iv\rangle=E_{iv}|iv\rangle \qquad (2.4)$$

(2.3)式最終項に対し，$\hat{P}_a=(i/\hbar)\cdot M_a\cdot[F_i,\ \vec{R}_a]$ の関数が適用でき，最終的に次式が得られる。

$$\begin{aligned}\vec{T}^{(B)}&=(i/\hbar)\langle fv'|(\varepsilon_f-\varepsilon_i)\langle f|\vec{M}_e|i\rangle|iv\rangle+\sum_{a}(Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|iv\rangle\\&\quad+\delta_{fi}(i/\hbar)(E_{iv'}-E_{iv})\langle iv'|\vec{M}_N|iv\rangle\end{aligned} \qquad (2.5)$$

$$
= \begin{bmatrix} (i/\hbar)(E_{iv'}-E_{iv})\langle iv'|\dot{M}_N|iv\rangle \quad \{f=i\} & (2.5a) \\ (i/\hbar)\langle fv'|(\varepsilon_f-\varepsilon_i)\langle f|\dot{M}_e|i\rangle|iv\rangle+\sum_a (Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|iv\rangle \quad \{f\neq i\} & \end{bmatrix}
$$

(2.5b)

$\dot{T}^{(B)}$は Length form を含んだ形式をしているが，BO 近似の枠内では Velocity form を直接計算したものと同値であるので，これを遷移モーメントの Velocity form と呼ぶ事にする。

(2.5)式と(1.5)式を比較するといくつかの相違点が見受けられる。

まず，同一電子状態での遷移に関しては(1.5a)における双極子モーメント部が(2.5a)式ではその電子に関する部分が消滅して核による部分 $\dot{M}_N$ となっている。

次に，異なった電子状態間での遷移に関して見てみると，(1.5b)式におけるエネルギー因子 ($E_{fv'}-E_{iv}$) が(2.5b)式では電子系のエネルギー差 ($\varepsilon_f-\varepsilon_i$) に置き換えられ，さらに，一見して非断熱的な効果によるものと思われる項（第二項）が現れている。($\langle f|\hat{P}_a i\rangle$のより具体化した表式を付録 A に示す。)

## 3.　ハミルトニアンの BO 分割

(1.5)式と(2.5)式の比較から Velocity form と Length form の違いの生じる原因として，断熱近似が原因である事が予想される。

そこで，この節では，分子系の全ハミルトニアン $\hat{H}$ を BO 解を固有関数として持つ断熱項 $\hat{H}_0$ と非断熱項に相当する $\hat{H}_1$ に分割する事を考える。

まず，分子の重心を原点にとった電子 $\mu$ を表す座標を $\dot{r}_\mu$ と書き，核 $a$ の座標を $\dot{R}_a$ と書く。分子系のハミルトニアン $\hat{H}$ は次式で表される[3)]。

$$
\hat{H}=\hat{T}_R+\hat{T}_r+V(r,R) \tag{3.1}
$$

ただし

$$
\hat{T}_r=-1/(2m)\sum_\mu \hat{p}_\mu^2, \quad \hat{T}_R=-\sum_a 1/(2M_a)\hat{p}_a^2 \tag{3.2}
$$

$\hat{T}_r$, $\hat{T}_R$ はそれぞれ電子系，核系の運動エネルギー演算子を表す。$V(r,R)$ は粒子間のすべての位置エネルギーの和である。Born–Oppenheimer 流の取扱では電子系の波動関数 $|i\rangle$, $|f\rangle$ は次の方程式を解く事から求める[3)]。

$$
\hat{H}_e|i(r;R)\rangle=\varepsilon_i(R)|i(r;R)\rangle \tag{3.3}
$$

ただし

$$
\hat{H}_e=\hat{T}_r+V(r,R) \tag{3.4}
$$

(3.3)の固有値 $\varepsilon_i(R)$，固有解 $|i(r;R)\rangle$ は，$R$ をパラメータとして含んでいて，あるきまった値の $R$ に対する解，または無限にゆっくりと（断熱的に）変化している $R$ に対する解を与える。(3.3)式を満足する $|i\rangle(\equiv|i(r;R)\rangle)$ が電子の座標の関数として完全系を成しているとすれば，系のハミルトニアン $\hat{H}$ はこれを用いて次のように書き直せる。

$$\hat{H}=\sum_{i,j}|i\rangle\langle i|\hat{T}_R|j\rangle\langle j|+\sum_i|i\rangle\varepsilon_i(R)\langle i| \tag{3.5}$$

ここで

$$\langle i|\hat{T}_R|j\rangle=\langle i|\hat{T}_Rj\rangle+\sum_a(1/M_a)\langle i|\hat{p}_aj\rangle\hat{p}_a+\langle i|j\rangle\hat{T}_R \tag{3.6}$$

であることを考慮し(3.6)式の最終項を(3.5)式の右辺第二項に含めて分子系のハミルトニアン $\hat{H}$ を書き直すと，

$$\hat{H}=\sum_i|i\rangle\{\hat{T}_R+\varepsilon_i(R)\}\langle i|+\sum_{i,j}|i\rangle\{\langle i|\hat{T}_Rj\rangle+\sum_a(1/M_a)\langle i|\hat{p}_aj\rangle\hat{p}_a\}\langle j| \tag{3.7}$$

一方，BO 近似では，核の振動状態を記述する波動関数 $|iv(R)\rangle$ は，次の方程式の解として与えられる。

$$\hat{F}_i|iv(R)\rangle=E_{iv}|iv(R)\rangle \tag{3.8}$$

ただし

$$\hat{F}_i=\hat{T}_R+\varepsilon_i(R) \tag{3.9}$$

ここで (3.9)式と(3.7)式を比較すれば $\hat{F}_i$ は(3.7)式の第一項中括弧内に相当している。さらに BO 近似における全波動関数 $|\Psi_{iv}\rangle$ は

$$|\Psi_{iv}\rangle=|i\rangle|iv\rangle \tag{3.10}$$

で与えられ，これは(3.7)式の右辺第一項の固有関数になっている[3]。

よって，BO 近似を基本とする理論展開では，分子系のハミルトニアン $\hat{H}$ を次のように分割して議論する事が有効であると考えられる。

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1 \tag{3.11}$$

$$\hat{H}_0=\sum_i|i\rangle\hat{F}_i\langle i| \tag{3.12}$$

$$\hat{H}_1=\sum_{i,j}|i\rangle\hat{\Lambda}_{ij}\langle j| \tag{3.13}$$

$$\hat{\Lambda}_{ij}=\langle i|\hat{T}_Rj\rangle+\sum_a(1/M_a)\langle i|\hat{p}_aj\rangle\cdot\hat{p}_a \tag{3.14}$$

ここで $\hat{H}_1$ は系の状態に対して BO 近似からのずれを与える非断熱効果に基づく補正項としての意味を持っている。

## 4.　BO 近似に基づいた遷移モーメントの分割

前節で導かれたハミルトニアンの BO 分割形(3.11)式を用いて遷移モーメントの Length form を 2 つの部分に分けて考える。

$$\vec{T}^{(\mathrm{L})} = (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle$$
$$= (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_0, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle$$
$$+ (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_1, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle$$
$$= \vec{T}_0 + \vec{T}_1 \tag{4.1}$$

ここで，

$$\vec{T}_0 = (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_0, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle \tag{4.2}$$
$$\vec{T}_1 = (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_1, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle \tag{4.3}$$

$H_0$ の定義から明らかなように始状態，終状態をあらわす波動関数 $|\Psi_{fv'}\rangle$, $|\Psi_{iv}\rangle$はこの固有関数であるから，$\vec{T}_0$ は(1.5)式と等価な結果を与える。

すなわち

$$\vec{T}_0 = \vec{T}^{(\mathrm{A})} \tag{4.4}$$

ここでは，後の議論で都合の良いように $\vec{T}_0$ を次の様に書き下してみよう。

$$\vec{T}_0 = (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_0, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle$$

(3.12)式，(3.9)式を用いて，

$$= (i/\hbar)\langle fv'|\{[\hat{T}_R, \langle f|\vec{M}|i\rangle] + (\varepsilon_f - \varepsilon_i)\langle f|\vec{M}|i\rangle\}|iv\rangle$$

モーメント演算子を核に関する部分と電子に関する部分に分けて表すと，

$$= \ (i/\hbar)\langle fv'|\{[\hat{T}_R, \langle f|\vec{M}_e|i\rangle] + (\varepsilon_f - \varepsilon_i)\langle f|\vec{M}_e|i\rangle$$
$$+ \delta_{fi}[\hat{T}_R, \vec{M}_N]\}|iv\rangle$$

$[\hat{\mathrm{T}}_{\mathrm{R}}, \vec{M}_N] = [\hat{F}_i, \vec{M}_N]$ であるから，結局 $\vec{T}_0$ は次のように表される。

$$\vec{T}_0 = \delta_{fi}(i/\hbar)(E_{iv'} - E_{iv})\langle iv'|\vec{M}_N|iv\rangle$$
$$+ (i/\hbar)\langle iv'|(\varepsilon_f - \varepsilon_i)\langle f|\vec{M}_e|i\rangle|iv\rangle$$
$$+ (i/\hbar)\langle fv'|[\hat{T}_R, \langle f|\vec{M}_e|i\rangle]|iv\rangle \tag{4.5}$$

なお，$\hat{H}_0$ と $\vec{M}$ の交換関係を付録 B に示した。

次に，$\vec{T}_1$ について考えてみよう。

$$\vec{T}_1 = (i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{H}_1, \vec{M}]|i\rangle|iv\rangle$$

ここで，(3.13)式および $\Lambda_{ij}$ の別の表現式

$$\Lambda_{ij}=\langle i|\hat{T}_R|j\rangle-\delta_{ij}\hat{T}_R \tag{4.6}$$

を用いれば

$$\vec{T}_1=(i/\hbar)\langle fv'|\{\langle f|[\hat{T}_R,\vec{M}]|i\rangle-[\hat{T}_R,\langle f|\vec{M}|i\rangle]\}|iv\rangle$$

さらに，モーメント演算子を核に関する部分と電子に関する部分に分けて，

$$\begin{aligned}=&-(i/\hbar)\langle fv'|[\hat{T}_R,\langle f|\vec{M}_e|i\rangle]|iv\rangle\\&+(i/\hbar)\langle fv'|\langle f|[\hat{T}_R,\vec{M}_N]|i\rangle|iv\rangle\\&-(i/\hbar)\delta_{fi}\langle fv'|[\hat{T}_R,\vec{M}_N]|iv\rangle\end{aligned}$$

$[\hat{T}_R,\vec{M}_N]=i\hbar\sum_a(Z_a/M_a)\hat{P}_a$ であるから，最終的に $\vec{T}_1$ は次式で与えられる。

$$\vec{T}_1=-(i/\hbar)\langle fv'|[\hat{T}_R,\langle f|\vec{M}_e|i\rangle]|iv\rangle+\sum_a(Z_a/M_a)\langle fv'|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|iv\rangle \tag{4.7}$$

(4.5)式と(4.7)式を比較すると(4.5)式の第三項は(4.7)式の第一項の逆符号に等しく，両者の和（$\vec{T}_0+\vec{T}_1$）では相殺してしまう事が解る。

当然のことながらここで求まった $\vec{T}_0$ と $\vec{T}_1$ の和は(2.5)式で表された $\vec{T}^{(B)}$に等しいことが確認される。すなわち，

$$\vec{T}_0+\vec{T}_1=\vec{T}^{(B)} \tag{4.8}$$

結局，$\vec{T}_0$ と $\vec{T}^{(A)}$は同値であるから，遷移モーメントの Velocity form $\vec{T}^{(B)}$と Length form $\vec{T}^{(A)}$の相違は(4.3)式で定義された $\vec{T}_1$ に起因したものであることが解る。

## 5.　非断熱効果を含んだ遷移モーメントの表式

以上，1. から 4. までは遷移モーメントの理論式の導出過程として BO 法に基づく断熱近似の枠内で議論を進めてきた。

この節では，分子系の波動関数，および固有値に対し，非断熱な効果を考慮した場合の遷移モーメントについて考えてみよう。

まず，分子系のハミルトニアンを(3.11)で得た分割系を用いて，非断熱項を摂動とした次式で記述する。(摂動パラメータを $\lambda$ とする。)

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\cdot\hat{H}_1 \tag{5.1}$$

この時，系の波動関数 $|I\rangle$, $|F\rangle$および固有値 $E_I$, $E_F$ は $\lambda$ の関数として $|I(\lambda)\rangle$, $|F(\lambda)\rangle$, $E_I(\lambda)$, $E_F(\lambda)$ と表すことができるから，(1.1)式で定義される遷移モーメント $\vec{T}^{(V)}$も $\lambda$ の関数として次式のように書き直される。

$$\vec{T}^{(V)}(\lambda)=\langle F(\lambda)|\sum_k\frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I(\lambda)\rangle \tag{5.2a}$$

これを $\lambda$ についてテーラー展開し，一次の項まで書き下すと，

$$=\langle F(0)|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I(0)\rangle+\lambda\left\{\langle F'(0)|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I(0)\rangle+\langle F(0)|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I'(0)\rangle\right\}+\text{高次項}$$

ここで$|I'(\lambda)\rangle$, $|F'(\lambda)\rangle$は$|I(\lambda)\rangle$, $|F(\lambda)\rangle$の$\lambda$での導関数である。さらに，上式第一項は$\vec{T}^{(B)}$に等しいから，これを用いて，次のように書ける。

$$=\vec{T}^{(B)}+\lambda\left\{\langle F'(0)|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I(0)\rangle+\langle F(0)|\sum_k \frac{e_k}{m_k}\hat{p}_k|I'(0)\rangle\right\}+\text{高次項} \tag{5.2b}$$

一方，一般的な理論的手法としては，この展開を(1.2)式のLength formを用いて行う場合がほとんどである。このとき，

$$\vec{T}^{(L)}(\lambda)=\frac{E_F(\lambda)-E_i(\lambda)}{\hbar}\cdot i\cdot\langle F(\lambda)|\vec{M}|I(\lambda)\rangle \tag{5.3a}$$

となり，(5.2)式と同様に$\lambda$の一次まで書き下すと，

$$=\frac{E_F(0)-E_i(0)}{\hbar}\cdot i\cdot\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle+\lambda\cdot\left[\frac{E_F(0)-E_I(0)}{\hbar}\cdot i\cdot\{\langle F'(0)|\vec{M}|I(0)\rangle\right.$$

$$\left.+\langle F(0)|\vec{M}|I'(0)\rangle\}+\frac{E_F'(0)-E_I'(0)}{\hbar}\cdot i\cdot\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle\right]+\text{高次項}$$

上式第一項は$\vec{T}^{(A)}$に等しいから次のように書ける。

$$=\vec{T}^{(A)}+\lambda\cdot\left[\frac{E_F(0)-E_I(0)}{\hbar}\cdot i\cdot\{\langle F'(0)|\vec{M}|I(0)\rangle+\langle F(0)|\vec{M}|I'(0)\rangle\}\right.$$

$$\left.+\frac{E_F'(0)-E_I'(0)}{\hbar}\cdot i\cdot\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle\right]+\text{高次項} \tag{5.3b}$$

なお，通常の取り扱いでは(5.3a)式中の振動数因子（$E_F-E_I$)/$\hbar$については近似的に定数であるとし，非断熱補正には含めない場合がほとんどである。((5.3b)式$\lambda$の1次項のうち第2項を無視している。)

ここで，Length formでの遷移モーメントの表式は，(5.1)式を用いれば，次式のようにも書ける。

$$\vec{T}^{(L)}(\lambda)=(i/\hbar)\cdot\langle F(\lambda)|\{[\hat{H}_0,\vec{M}]+\lambda\cdot[\hat{H}_1,\vec{M}]\}|I(\lambda)\rangle \tag{5.4a}$$

前と同様に，$\lambda$について一次の項まで書き下せば，

$$=\vec{T}^{(A)}+\lambda\cdot\{\vec{T}_1+(i/\hbar)(\langle F'(0)|[\hat{H}_0,\vec{M}]|I(0)\rangle+\langle F(0)|[\hat{H}_0],\vec{M}]|I'(0)\rangle)\}+\text{高次項} \tag{5.4b}$$

参考のため(5.4b)式$\lambda$の一次の項に属する中括弧内第2項の計算結果を付録D(D.3)式に示す。(付録Cにはここで必要とされる波動関数の非断熱補正項$|I'(0)\rangle$, $|F'(0)\rangle$の計算結果を示した。)

ここで，(5.3a)式と(5.4a)式はその定義から同値な表式であり，各$\lambda$の次数に対して等しい寄与を示すものであるから，Length form (5.3)式に関する，非断熱効果の寄与は(5.4)式を用いて議論できる。（参考のため，$\lambda$の一次の項に関する(5.3b)式と(5.4b)式の同値性の証明を付録Eに示した。）

(5.4a)式から明らかなようにLength formにおいては，外場に含まれる非断熱的な効果を，摂動展開における高次項に繰上げた形式をしており，0次の取扱では，この効果は取り込まれない。これが0次におけるVelocity formとLength formの等価性を壊す原因となっている。

言い換えれば，Length formにおいては，$\lambda$に関して高次項を考慮しなければ，外場中の非断熱的な寄与は，含まれない事になる。

この事が遷移確率に関する理論式としてLength form $\dot{T}^{(A)}$を採用した場合にその結果（実測との対応）に与える影響は気になるところである。

一方，Velocity formに関してはこの効果は0次項の段階で含まれている。

しかしながら，Length formでの摂動展開(5.4)式の立場から考えると，非断熱的な効果を外場についても区別した場合，(2.5)式で得られた$\vec{T}^{(B)}$は，この展開における一次の項の内の一部を非断熱的な効果として含んでいる事になり，摂動論的な平等性に欠けたもの（Size Consistencyを満足しない。）であるとの解釈もできる。

以上の議論から，近似状態関数に基づく遷移モーメントのVelocity formとLength formの本質的な違いは，その摂動論的展開形式の相違によるものであると結論できる。((5.2b)と(5.4b))

いずれにせよ，両者とも現象の理解を目的とした理論的近似式として意味をもつものであるので，どちらが優れているかは，現実の現象に対してどちらがより近い結果を導くかで議論すべきものであって，両者の表式に依るより精密な理論計算と注意深い実測技術に基づく観測データの比較によって判断すべきものであると思う。

最後に，参考として，遷移モーメントのVelocity formにおける展開(5.2b)の$\lambda$の一次の項まで含んだ計算結果を付録Fに示す。さらに総和則と電子分極率の近似式についても付録G, Hにその導出を示す.

## 6. 付録

**A.** 行列要素 $\langle f|\hat{P}_a i\rangle$の具体的表式

$|i\rangle$, $|f\rangle$は次のシュレディンガー方程式を満足するものとする。

$$\hat{H}_e|i\rangle=\varepsilon_i|i\rangle \tag{A.1}$$

(A.1)式両辺に$\hat{P}_a$を作用させると，

$$(\hat{P}_a\hat{H}_e)\,|i\rangle+\hat{H}_e|\hat{P}_a i\rangle=(\hat{P}_a\varepsilon_i)\,|i\rangle+\varepsilon_i|\hat{P}_a i\rangle \tag{A.2}$$

これより，

$$|\hat{p}_a i\rangle=-(\hat{H}_e-\varepsilon_i)^{-1}(\hat{p}_a\hat{H}_e)\,|i\rangle=-\sum_{j(\neq i)}|j\rangle(\varepsilon_j-\varepsilon_i)^{-1}\langle j|\,(\hat{p}_a\hat{H}_e)\,|i\rangle \tag{A.4}$$

よって，

$$\langle f|\hat{P}_a i\rangle=-\langle f|\,(\hat{P}_a\hat{H}_e)\,|i\rangle/(\varepsilon_f-\varepsilon_i) \tag{A.5}$$

さらに，$\hat{P}_a=i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_a}$ であるから，

$$=i\hbar\cdot\langle f|\left(\frac{\partial}{\partial x_a}\hat{H}_e\right)|i\rangle/(\varepsilon_f-\varepsilon_i) \tag{A.6}$$

ここで

$$\hat{H}_e=\hat{T}_r-\sum_{a\mu}\frac{Z_a}{r_{a\mu}}+\sum_{\mu\nu}\frac{1}{r_{\mu\nu}}+\sum_{ab}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}} \tag{A.7}$$

であるから，

$$\frac{\partial}{\partial x_a}=-\sum_{\mu}\frac{Z_a\vec{r}_{\alpha\mu}}{r_{\alpha\mu}^3}+\sum_{b}\frac{Z_aZ_b\vec{R}_{\alpha b}}{R_{\alpha b}^3} \tag{A.8}$$

よって，

$$\langle f|\hat{p}_a i\rangle=-\frac{i\hbar Z_a}{(\varepsilon_f-\varepsilon_i)}\langle f|\sum_{\mu}\frac{\vec{r}_{\alpha\mu}}{r_{\alpha\mu}^3}|i\rangle \tag{A.9}$$

**B.　$\hat{H}_0$ と $\vec{M}$ の交換関係**

$\hat{H}_0$ と $\vec{M}$ の交換関係を電子に関する部分と核に関する部分に分けて考える。

$$(i/\hbar)[\hat{H}_0,\vec{M}_e]+(i/\hbar)[\hat{H}_0,\vec{M}_N] \tag{B.1}$$

第一項の電子に関する部分については，

$$(i/\hbar)[\hat{H}_0,\vec{M}_e]=(i/\hbar)\sum_i[\,|i\rangle\{\hat{T}_R+\varepsilon_i\}\langle i|,\vec{M}_e]$$

ここで，$\varepsilon_i=\langle i|\hat{H}_e|i\rangle$であり，かつ$|i\rangle$は $\hat{H}_e$ の固有関数であるから，

$$=(i/\hbar)\sum_{ij}[\,|i\rangle\langle i|\hat{H}_e|j\rangle\langle j|,\vec{M}_e]+(i/\hbar)\sum_i[\,|i\rangle\hat{T}_R\langle i|,\vec{M}_e]$$

$$=(i/\hbar)[\hat{H}_e,\vec{M}_e]+(i/\hbar)\sum_i[\,|i\rangle\hat{T}_R\langle i|,\vec{M}_e]$$

$$=(i/\hbar)[\hat{H},\vec{M}_e]+(i/\hbar)\sum_{ij}|i\rangle[\hat{T}_R,\langle i|\vec{M}_e|j\rangle]\langle j| \tag{B.2}$$

第二項の核に関する部分については，

$$(i/\hbar)[\hat{H}_0,\vec{M}_N]=(i/\hbar)\sum_i[\,|i\rangle\{\hat{T}_R+\varepsilon_i\}\langle i|,\vec{M}_N]$$

$$=(i/\hbar)\sum_i |i\rangle[\hat{T}_R, \vec{M}_N]\langle i| \tag{B.3}$$

ここで，$[\hat{T}_R, \vec{M}_N]=-i\hbar\Sigma_a(Z_a/M_a)\hat{P}_a$ となるから，

$$=\sum_i |i\rangle \sum_a (Z_a/M_a)\hat{p}_a\langle i|$$

$$=\sum_a (Z_a/M_a)\hat{p}_a+\sum_i |i\rangle \sum_a (Z_a/M_a)\langle \hat{p}_a i|$$

$$=(i/\hbar)[\hat{H}, \vec{M}_N]+\sum_i |i\rangle \sum_a (Z_a/M_a)\langle \hat{p}_a i| \tag{B.4}$$

(B.2)式，(B.4)式から $\hat{H}_0$ と $\vec{M}$ の交換関係として次式が得られる。

$$(i/\hbar)[\hat{H}_0, \vec{M}]=(i/\hbar)[\hat{H}, \vec{M}]+(i/\hbar)\sum_i |i\rangle[\hat{T}_R, \langle i|\vec{M}_e|j\rangle]\langle j|+\sum_i |i\rangle \sum_a (Z_a/M_a)\langle \hat{p}_a i| \tag{B.5}$$

(B.5)式右辺第2項，第3項は(1.4)にそったVelocity formからLength formへの移行の際に同値性を損なう原因となる項である。

C.　$|I'(0)\rangle$, $|F'(0)\rangle$の具体的表式

分子系のシュレディンガー方程式は非断熱項 $\hat{H}_1$ を摂動と考えて，（$\lambda$ を摂動パラメータとする。）次式で表される。

$$(\hat{H}_0+\lambda\cdot\hat{H}_1)|I(\lambda)\rangle=|I(\lambda)\rangle E_I(\lambda) \tag{C.1}$$

上式の $\lambda$ の冪での展開形について考える。

0次については，

$$\hat{H}_0|I(0)\rangle=|I(0)\rangle E_I(0) \tag{C.2}$$

1次については

$$\hat{H}_0|I'(0)\rangle+\hat{H}_1|\mathrm{I}(0)\rangle=|I'(0)\rangle E_I(0)+|I(0)\rangle E_I'(0) \tag{C.3}$$

ここで

$$|I'(0)\rangle=\lim_{\lambda\to 0}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}|I(\lambda)\rangle\right) \qquad E_I'(0)=\lim_{\lambda\to 0}\left(\frac{\partial}{\partial\lambda}E_I(\lambda)\right)$$

(C.2)式は，$|I(0)\rangle$としてBO解$|\Psi_{iv}\rangle(\equiv|i\rangle|iv\rangle)$ を採用すれば

すなわち

$$|I(0)\rangle=|i\rangle|iv, \ |F(0)\rangle=|f\rangle|fv'\rangle \tag{C.4a}$$

$$\hat{H}_0|\Psi_{iv}\rangle=|\Psi_{iv}\rangle E_{iv} \tag{C.4b}$$

であるから，(C.3)式より，

$$|I'(0)\rangle=-(\hat{H}_0-E_{iv})^{-1}\hat{H}_1|i\rangle|iv\rangle$$

ここで，$\hat{H}_1=\hat{T}_R-\langle\Sigma_j|j\rangle\hat{T}_R\langle j|$ を代入して，

$$= -(\hat{H}_0 - E_{iv})^{-1}\{|\hat{T}_R i\rangle + \sum_a (1/M_a)|\hat{p}_a i\rangle \cdot \hat{p}_a\}|iv\rangle$$

さらに，射影演算子として $\sum_{ku}^{\neq iv}|k\rangle|ku\rangle\langle ku|\langle k|$ を用いて書き下せば，

$$|I'(0)\rangle = -\sum_{ku}^{\neq iv}|k\rangle|ku\rangle(E_{ku}-E_{iv})^{-1}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle + \sum_a (1/M_a)\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\} \tag{C.5}$$

同様に，$|F'(0)\rangle$ については

$$|F'(0)\rangle = -\sum_{ku}^{\neq fv'}|k\rangle|ku\rangle(E_{ku}-E_{fv'})^{-1}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R f\rangle|fv'\rangle + \sum_a (1/M_a)\langle ku|\langle k|\hat{p}_a f\rangle|\hat{p}_a fv'\rangle\right\} \tag{C.6}$$

**D.**　$(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}]|I(0)\rangle + \langle F(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}]|I'(0)\rangle\}$ の計算

Ⅰ．核に関する部分の計算

(B.3)式，(C.4)式を用いて，

$$(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}_N|I(0)\rangle + \langle F(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}_N|I'(0)\rangle\}$$

$$= (i/\hbar)\langle F'(0)|\{\sum_j |j\rangle[\hat{T}_R, \vec{M}_N]\langle j|\}|i\rangle|iv\rangle$$

$$+ (i/\hbar)\langle fv|\langle f|\{\sum_j |f\rangle[\hat{T}_R, \vec{M}_N]\langle j|\}|I'(0)\rangle$$

$$= (i/\hbar)\langle F'(0)|i\rangle[\hat{T}_R, \vec{M}_N]|iv\rangle + (i/\hbar)\langle fv|[\hat{T}_R, \vec{M}_N]\langle f|I'(0)\rangle$$

(C.5)，(C.6)の関係式を用いて，

$$= \frac{i}{\hbar}\sum_u\left[\frac{E_{fu}-E_{fv'}}{E_{fu}-E_{iv}}\left\{\langle fu|\langle f|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle + \sum_a \frac{1}{M_a}\langle fu|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\langle fv'|\vec{M}_N|fu\rangle\right.$$

$$\left. - \frac{E_{iu}-E_{iv}}{E_{iu}-E_{fv'}}\left\{\langle fv'|\langle \hat{T}_R f|i\rangle|iu\rangle + \sum_a \frac{1}{M_a}\langle \hat{p}_a fv'|\langle \hat{p}_a f|i\rangle|iu\rangle\right\}\langle iu|\vec{M}_N|iv\rangle\right] \tag{D.1}$$

Ⅱ．電子に関する部分の計算

(B.2)，(C.4)の関係式を用いて，

$$(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}_e|I(0)\rangle + \langle F(0)|[\hat{H}_0, \vec{M}_e|I'(0)\rangle\}$$

$$= (i/\hbar)\langle F'(0)|\{[\hat{H}_e, \vec{M}_e] + \sum_{jk}|j\rangle[\hat{T}_R, \langle j|\vec{M}_e|k\rangle]\langle k|\}|i\rangle|iv\rangle$$

$$+ (i/\hbar)\langle fv|\langle f|\{[\hat{H}_e, \vec{M}_e] + \sum_{jk}|j\rangle[\hat{T}_R, \langle j|\vec{M}_e|k\rangle]\langle k|\}|I'(0)\rangle$$

$$= (i/\hbar)\langle F'(0)|\{[\hat{H}_e, \vec{M}_e] + \sum_{jk}|j\rangle[\hat{T}_R, \langle j|\vec{M}_e|k\rangle]\langle k|\}|i\rangle|iv\rangle$$

$$+ (i/\hbar)\langle fv|\langle f|\{[\hat{H}_e, \vec{M}_e] + \sum_{jk}|j\rangle[\hat{T}_R, \langle j|\vec{M}_e|k\rangle]\langle k|\}|I'(0)\rangle$$

$$=(i/\hbar)\langle F'(0)|\{[\hat{H}_e,\vec{M}_e]|i\rangle+\sum_j|j\rangle[\hat{T}_R,\langle j|\vec{M}_e|i\rangle]\}|iv\rangle$$
$$+(i/\hbar)\langle fv|\{\langle f|[\hat{H}_e,\vec{M}_e]+\sum_j[\hat{T}_R,\langle f|\vec{M}_e|j\rangle]\langle j|\}|I'(0)\rangle$$

(C.5)式，(C.6)式を用いて，

$$=-\frac{i}{\hbar}\sum_{ku}\left[\frac{\langle fv'|(\varepsilon_f-\varepsilon_k)\langle k|\vec{M}_e|f\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{iv}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\right.$$
$$\left.+\frac{\langle iv|(\varepsilon_k-\varepsilon_i)\langle k|\vec{M}_e|i\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{fv'}}\left\{\langle fv'|\langle\hat{T}_R f|k\rangle|ku\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_a fv'|\langle\hat{p}_a f|k\rangle|ku\rangle\right\}\right]$$
$$-\frac{i}{\hbar}\sum_{ku}\left[\frac{\langle fv'|[\hat{T}_R,\langle k|\vec{M}_e|f\rangle]|ku\rangle}{E_{ku}-E_{iv}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\right.$$
$$\left.+\frac{\langle iv|[\hat{T}_R,\langle k|\vec{M}_e|i\rangle]|ku\rangle}{E_{ku}-E_{fv'}}\left\{\langle fv'|\langle\hat{T}_R f|k\rangle|ku\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_a fv'|\langle\hat{p}_a f|k\rangle|ku\rangle\right\}\right]$$
$$=\frac{i}{\hbar}\sum_{ku}\left[\frac{E_{ku}-E_{fv'}}{E_{ku}-E_{iv}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\langle fv'|\langle k|\vec{M}_e|f\rangle|ku\rangle\right.$$
$$\left.-\frac{E_{ku}-E_{iv}}{E_{ku}-E_{fv'}}\left\{\langle fv'|\langle\hat{T}_R f|k\rangle|ku\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_a fv'|\langle\hat{p}_a f|k\rangle|ku\rangle\right\}\langle iv|\langle k|\vec{M}_e|i\rangle|ku\rangle\right] \tag{D.2}$$

(D.1)式，(D.2)式より最終的に次式が得られる。

$$=\frac{i}{\hbar}\sum_{ku}\left[\frac{E_{ku}-E_{fv'}}{E_{ku}-E_{iv}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\langle ku|\langle k|\vec{M}|f\rangle|fv'\rangle\right.$$
$$\left.-\frac{E_{ku}-E_{iv}}{E_{ku}-E_{fv'}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R f\rangle|fv'\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a f\rangle|\hat{p}_a fv'\rangle\right\}\langle ku|\langle k|\vec{M}|i\rangle|iv\rangle\right] \tag{D.3}$$

**E.** (5.3)式と(5.4)式の同値性の証明（$\lambda$ の一次の項に関して）

(5.3b)式，$\lambda$ についての一次の項の変形を試みる。

$$(i/\hbar)\{E_F(0)-E_I(0)\}\{\langle F'(0)|\vec{M}|I(0)\rangle+\langle F(0)|\vec{M}|I'(0)\rangle\}$$
$$+(i/\hbar)\{E'_F(0)-E'_I(0)\}\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle$$
$$=(i/\hbar)\{E_F(0)\langle F'(0)|\vec{M}|I(0)\rangle-\langle F'(0)|\vec{M}\hat{H}_0|I(0)\rangle$$
$$+\langle F(0)|\hat{H}_0\vec{M}|I'(0)\rangle-E_I(0)\langle F(0)|\vec{M}|I'(0)\rangle\}$$
$$+(i/\hbar)\{E'_F(0)-E'_I(0)\}\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle \tag{E.1}$$

$|I'(0)\rangle$, $|F'(0)\rangle$は次式で与えられる。(〈付録C〉参照)

$$|I'(0)\rangle=-(\hat{H}_0-E_I(0))^{-1}\cdot\hat{H}_1|I(0)\rangle$$
$$|F'(0)\rangle=-(\hat{H}_0-\mathrm{E_F}(0))^{-1}\cdot\hat{H}_1|F(0)\rangle$$

ここで，次の変形を用いる。

$$-E_I(0)(\hat{H}_0-E_I(0))^{-1}=1-|I(0)\rangle\langle I(0)|-\hat{H}_0(\hat{H}_0-E_I(0))^{-1}$$

これより，

$$E_{I'}\cdot|I'(0)\rangle=\hat{H}_1|I(0)\rangle-|I(0)\rangle E'_I(0)+\hat{H}_0|I'(0)\rangle \tag{E.2}$$

同様に，

$$E_{F'}\cdot|F'(0)\rangle=\hat{H}_1|F(0)\rangle-|F(0)\rangle E'_F(0)+\hat{H}_0|F'(0)\rangle \tag{E.3}$$

(E.2)式，および(E.3)式を用いれば，(E.1)式は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned}&(i/\hbar)\{E_F(0)-E_I(0)\}\{\langle F'(0)|\dot{M}|I(0)\rangle+\langle F(0)|\vec{M}|I'(0)\rangle\}\\&\quad+(i/\hbar)\{E'_F(0)-E'_I(0)\}\langle F(0)|\vec{M}|I(0)\rangle\\&=(i/\hbar)\{\langle F(0)|\hat{H}_1\vec{M}|I(0)\rangle+\langle F'(0)|\hat{H}_0\dot{M}|I(0)\rangle-\langle F'(0)|\vec{M}\hat{H}_0|I(0)\rangle\\&\quad+\langle F(0)|\hat{H}_0\vec{M}|I'(0)\rangle-\langle F(0)|\vec{M}\hat{H}_1|\mathrm{I}(0)\rangle-\langle F(0)|\vec{M}\hat{H}_0|\mathrm{I}'(0)\rangle\}\end{aligned}$$

ここで，$(i/\hbar)\langle F(0)|[\hat{H}_1,\dot{M}]|I(0)\rangle=\vec{T}_1$ であるから，

$$=\vec{T}_1+(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H}_0,\vec{M}]|I(0)\rangle+\langle F(0)|[\hat{H}_0,\vec{M}]|I'(0)\rangle\} \tag{E.4}$$

これは(5.4b)式における $\lambda$ の一次の項に等しい。(証明終わり。)

**F.** Velocity form に基づく遷移モーメント（非断熱摂動一次項まで含む）

$\lambda$ の一次項についての計算を核に関する部分と電子に関する部分に分けて考える。

I．核に関する部分の計算

(D.1)式および(B.4)式を用いれば，

$$(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H},\vec{M}_N]|I(0)\rangle+\langle F(0)|[\hat{H},\dot{M}_N]|I'(0)\rangle\}$$

$$\begin{aligned}&=\frac{i}{\hbar}\sum_u\Bigg[\frac{E_{fu}-E_{fv'}}{E_{fu}-E_{iv}}\Big\{\langle fu|\langle f|\hat{T}_Ri\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle fu|\langle f|\hat{p}_ai\rangle|\hat{p}_aiv\rangle\Big\}\langle fv'|\dot{M}_N|fu\rangle\\&\quad-\frac{E_{iu}-E_{iv}}{E_{iu}-E_{fv'}}\Big\{\langle fv'|\langle\hat{T}_Rf|i\rangle|iu\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_afv'|\langle\hat{p}_af|i\rangle|iu\rangle\Big\}\langle iu|\dot{M}_N|iv\rangle\Bigg]\\&\quad+\sum_{ku}\Bigg[\frac{\langle fv'|\sum(Z_a/M_a)\langle k|\hat{p}_af\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{iv}}\Big\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_Ri\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_ai\rangle|\hat{p}_aiv\rangle\Big\}\\&\quad-\frac{\langle iv|\sum(Z_a/M_a)\langle k|\hat{p}_ai\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{fv'}}\Big\{\langle fv'|\langle\hat{T}_Rf|k\rangle|ku\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_afv'|\langle\hat{p}_af|k\rangle|ku\rangle\Big\}\Bigg]\end{aligned} \tag{F.1}$$

II．電子に関する部分の計算

$$(i/\hbar)\{\langle F'(0)|[\hat{H}_e,\dot{M}_e|I(0)\rangle+\langle F(0)|[\hat{H}_e,\vec{M}_e|I'(0)\rangle\}$$

(C.5)式，(C.6)式を用いて，

$$=-\frac{i}{\hbar}\sum_{ku}\Bigg[\frac{\langle fv'|(\varepsilon_f-\varepsilon_k)\langle k|\vec{M}_e|f\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{iv}}\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}$$

$$+\frac{\langle iv|(\varepsilon_k-\varepsilon_i)\langle k|\vec{M}_e|i\rangle|ku\rangle}{E_{ku}-E_{fv'}}\left\{\langle fv'|\langle\hat{T}_R f|k\rangle|ku\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle\hat{p}_a fv'|\langle\hat{p}_a f|k\rangle|ku\rangle\right\}\Bigg] \quad \text{(F.2)}$$

(F.1)式，(F.2)式および(2.5)式から非断熱な効果の一次の項まで含んだ Velocity form に対応する遷移モーメントの表式として次式が得られる。

$$\vec{T}^{(\mathrm{V})}\fallingdotseq\delta_{fi}(i/\hbar)(E_{iv}-E_{iv})\langle iv'|\vec{M}_N|iv\rangle$$

$$+\langle fv'|\{(i/\hbar)(\varepsilon_f-\varepsilon_i)\langle f|\vec{M}_e|i\rangle+\sum_a(Z_a/M_a)\langle f|\hat{p}_a i\rangle\}|iv\rangle$$

$$+\sum_{ku}\Bigg[\frac{\langle fv'|\{(i/\hbar)(\varepsilon_k-\varepsilon_f)\langle k|\vec{M}_e|f\rangle+\sum(Z_a/M_a)\langle k|\hat{p}_a f\rangle\}|ku\rangle}{E_{ku}-E_{iv}}$$

$$\times\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}$$

$$-\frac{\langle iv|\{(i/\hbar)(\varepsilon_k-\varepsilon_i)\langle k|\vec{M}_e|i\rangle+\sum(Z_a/M_a)\langle k|\hat{p}_a i\rangle\}|ku\rangle}{E_{ku}-E_{fv'}}$$

$$\times\left\{\langle ku|\langle k|\hat{T}_R f\rangle|fv'\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle ku|\langle k|\hat{p}_a f\rangle|\hat{p}_a fv'\rangle\right\}\Bigg]$$

$$+\frac{i}{\hbar}\sum_u\Bigg[\frac{E_{fu}-E_{fv'}}{E_{fu}-E_{iv}}\left\{\langle fu|\langle f|\hat{T}_R i\rangle|iv\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle fu|\langle f|\hat{p}_a i\rangle|\hat{p}_a iv\rangle\right\}\langle fu|\dot{M}_N|fv'\rangle$$

$$-\frac{E_{iu}-E_{iv}}{E_{iu}-E_{fv'}}\left\{\langle iu|\langle i|\hat{T}_R f\rangle|fv'\rangle+\sum_a\frac{1}{M_a}\langle iu|\langle i|\hat{p}_a f\rangle|\hat{p}_a fv'\rangle\right\}\langle iu|\dot{M}_N|iv\rangle\Bigg] \quad \text{(F.3)}$$

ここで，第1項から第2項までが0次項であり，第3項以降が1次に相当する。

## G.　エネルギーで重み付けられた総和則

$$S_{EW}=\frac{2}{3}\sum_L\sum_{\sigma=x,y,z}\omega\langle 0|M_\sigma|L\rangle\langle L|M_\sigma|0\rangle=\frac{2}{3}\sum_L\sum_{\sigma=x,y,z}(E_L-E_0)\langle 0|M_\sigma|L\rangle\langle L|M_\sigma|0\rangle$$

$$=\frac{1}{3}\sum_L\sum_{\sigma=x,y,z}(\langle 0|[M_\sigma,\hat{H}_e]|L\rangle\langle L|M_\sigma|0\rangle-\langle 0|M_\sigma|L\rangle\langle L|[\hat{H}_e,M_\sigma]|0\rangle)$$

$$=\frac{1}{3}\sum_{\sigma=x,y,z}\begin{pmatrix}\langle 0|M_\sigma,[\hat{H}_e,M_\sigma]|0\rangle\\ -\langle 0|[\hat{H}_e,M_\sigma],M_\sigma|0\rangle\end{pmatrix}=\frac{1}{3}\sum_{\sigma=x,y,z}\langle 0|[M_\sigma,[\hat{H}_e,M_\sigma]]|0\rangle$$

$$[\hat{H}_e,M_\sigma]=+i\left(\frac{e\hbar}{m_e}\right)\hat{p}_{\mu\sigma}$$

$$=-i\left(\frac{e\hbar}{3m_e}\right)\sum_{\sigma=x,y,z}(<0|[M_\sigma,\hat{p}_{\mu\sigma}]|0\rangle)$$

$$[M_\sigma,\hat{p}_{\mu\sigma}]=-e\sum_\mu[r_{\mu\sigma},\hat{p}_{\mu\sigma}]=-ie\hbar N$$

$$=-i\left(\frac{e\hbar}{3m_e}\right)\sum_{\sigma=x,y,z}ie\hbar N=\frac{e^2\hbar^2}{m_e}N$$

## H.　電子分極率とその近似

$$\alpha_{\sigma\sigma}=\sum_R\left[\frac{\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle}{E_r-E_0-\hbar\omega}+\frac{\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle}{E_r-E_0+\hbar\omega}\right]$$

$$=2\sum_r(E_r-E_0)\frac{\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle}{(E_r-E_0)^2-(\hbar\omega)^2}$$

$$\leq 2\sum_r(E_r-E_0)\frac{\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle}{(E_1-E_0)^2-(\hbar\omega)^2}$$

$\hbar\bar{\omega}\rightarrow 0$

$$=\frac{2}{(E_1-E_0)^2}\sum_r(E_r-E_0)\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle$$

$$\frac{1}{3}\sum_\sigma\alpha_{\sigma\sigma}(\hbar\bar{\omega}\rightarrow 0)$$

$$\leq\frac{1}{(E_1-E_0)^2}\cdot\frac{2}{3}\sum_r(E_r-E_0)\langle 0|M_\sigma|r\rangle\langle r|M_\sigma|0\rangle$$

$$=\frac{1}{(E_1-E_0)^2}\left(\frac{e^2\hbar^2}{m_e}N\right)\approx\frac{e^2\hbar^2N}{m_e}\cdot\frac{1}{(\varepsilon_{LUMO})-(\varepsilon_{HOMO})^2}$$

## 参　考　文　献


1)　W. Heitler, Quantum Theory of Radiation, Oxford. Univ. Press (1954)

2)　E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius and Paul C. Cross, MOLECULAR VIBRATIONS (Dover) The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra McGraw-Hill (1955)
L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics with Application to Chemistry, McGraw-Hill (1935)
E. C. Kemble, Quantum Mechanics, Chap X, McGraw-Hill (1937)

3)　村井友和，原子・分子の物理学，共立出版株式会社 (1972)
L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, 2nd edition (Pergamon, 1965)